目　次

ジルコニアの基礎知識と製品レポート

1．はじめに

山本貴金属地金株式会社　常務取締役　博士（工学）　安楽　照男
学術部　上席主幹研究員　博士（歯学）　山添　正稔
生体科学安全研究室　上級主任研究員　博士（農学）　松浦理太郎

歯科材料は，主に金属，セラミックス，レジン材料があり治療用途に応じて口腔内の機能性及び患者の要望を含め歯科医師の判断により使い分けられている．金属材料は，機械的性質や機能性に優れ，臨床において長年の実績があり金，銀，白金，パラジウムを主体とした貴金属合金や非貴金属合金であるニッケルクロム合金，コバルトクロム合金，最近ではチタン及びチタン合金もインプラント材として広く普及している．セラミック材料は，化学的に安定しており口腔内での溶出が極めて少なく，審美性に優れていることが特長である．レジン材料は，加工が容易で利便性が高く，広範囲にわたり需要が多くなってきている．

弊社は，この３つの材料の物理的性質，化学的性質，機械的性質，歯科材料としての機能性について長年にわたり研究開発を行ってきており様々なデータを蓄積してきた．また，為害性のない材料開発，すなわち生体安全性の確保というメーカーの義務に基づいて，安心と安全を患者へ提供するために，医療機器に対する生物学的安全性評価の活動を展開してきた．一方，得られた成果を関連学会にて発表，及び安全試験レポートとして公表してきた．さらに研究開発のレベルを高めるために博士（工学，歯学，農学，理学，学術）の学位取得者が中心となって論文投稿や専門書の発行等を通し，信頼の向上に努めてきた．

最近では，あらゆる業種においてアナログからデジタル化の変革（技術の不連続）が進み，大きな技術改革が行われてきており，歯科界においても同様の改革が進みつつある．補綴物加工においては，CAD/CAM技術の導入が急速に拡大されて，コンピューターで設計されたCADデータに基づいて加工を行うデジタル技法が発展してきた．そして，コンピューターの操作以外にも設計の加工理論や審美性などの独自の技工技術も改革されてきている．

CAD/CAM材料には，ジルコニア，チタン，レジンなどがある．これまでは金属フレームにセラミックスを焼き付けるメタルセラミック修復物が，審美性と強度のバランスが取れた補綴材料として臨床でよく使用されてきた．しかし，フレームである金属が光を通さないため，歯に影がかかったように暗くなったり，歯肉が退縮したときに歯肉とセラミックスの歯のすき間に金属が覗いてしまったり，金属アレルギーの問題があったり，金属フレームで使用される貴金属相場の高騰といったようなデメリットがある．そこで，金属の代わりにセラミックスを土台としたオールセラミックスが注目されるようになった．また，材料以外のソフトや加工装置においては，CAD/CAMが歯科分野に転用されたことで「スキャニング技術」，「設計ソフト開発」，「マシニング加工」が向上したため，歯科への応用・普及が加速した．ジルコニアの半焼結はCAD/CAMにおける加工特性に優れ，さらに加工後の焼結体の高い強度特性を生かしたセラミックスが，フレーム材やクラウンとして使用されるようになってきた．以上の理由により，CAD/CAM材料の中でもジルコニアが主流として普及してきている．

以上の観点から，CAD/CAM材料のジルコニアとして弊社では純国産で世界的にも安定した実績を有する東ソー株式会社の素材を用い，切削加工，寸法精度，焼結性，強度などの検討を行ってきた．そして得られた試作品をもとに生物学的安全性評価を行い自社開発に成功した．これは，開発コンセプトである「実績のある素材」，「安定した切削加工と寸法精度」，「焼結時間の短縮」，「耐久性」，「安全性」を兼ね備えた純国産のジルコニアの誕生である．

本試験レポートでは，歯科医療従事者がジルコニアの特性を少しでも理解していただくため前半に「基礎知識」，後半に弊社開発品「KZR－CAD　ジルコニア」の物性と安全性について紹介する．

本試験レポートが歯科医療従事者の技術情報として役立てば幸いである．

2．ジルコニアの基礎知識

2.1　ジルコニアとは

2.1.1　ジルコニアの用途

ジルコニアとは，金属であるジルコニウム（Zr）の 酸化物で二酸化ジルコニウム（ZrO_2）の通称である．融点が2,700℃と高く，耐熱性に優れているので耐火材として使用されているほか，高靭性，耐摩耗性，耐薬品性のセラミックス材料として，機械部品，医療部品，粉砕メディアなど様々な用途（図１）で使用されている．

図1　ジルコニアの特徴と用途

ジルコニアは，上記の特徴に加え，「光透過性（審美性が高い）」，「貴金属に比べて価格変動が少ない」といった特徴をもつため，近年歯科修復材料としてのニーズが高まっており，歯科修復材料として普及が進んでいる．

歯科修復材料として使用されるジルコニアのメリット，デメリットは表1のように考えられる．歯科用ジルコニアは2000年頃から普及してきた材料なので，長期的な臨床データが少ないという面や，歯科補綴物に加工するための専用設備が必要で，大きなコストがかかるという面でデメリットがある．一方で，歯科用金属材料と比較すると，アレルギーの点や審美性の面でメリットが大きく，広く普及してきた要因となっている．

表１　歯科用ジルコニアのメリットとデメリット

メリット	デメリット
① 溶出しにくく，金属アレルギーになりにくいと言われている．	① インフラ整備が必要．（CAD/CAM，専用炉）
② 色の再現が自在で，透光性があり，金属と比べ審美性に優れている．	② 金属のようにろう付けが出来ない．
③ 貴金属材料のような価格変動が少ない．	③ 口腔内装着後の撤去が困難．
④ 熱伝導率が天然歯（エナメル質）に比較的近い．	④ 長期的な臨床データがない．

さらに，ジルコニア用の設備の小型化・低価格化が進んできており，普及の加速化が予想される．それに伴い，臨床データもそろってくるので，近い将来，歯科用貴金属材料の代替となり得ると考えられる．

２.１.２　ジルコニアの輸入産地ならびに出荷量

日本はジルコニアの原料となるジルコニウム鉱（ジルコンサンド，バデライトなど）を全量輸入している．相手国は，表２に示すようにオーストラリア，南アフリカ共和国で84%を占める．輸入されたジルコニウム鉱は湿式や乾式で精製され，精製されたジルコニア製品は表３に示す耐火物などとして出荷されている．歯科用ジルコニアはファインセラミックスのカテゴリに含まれる．

表２　ジルコニア原料（ジルコニウム鉱）の輸入国および輸入量（2009年）

合計	23,488 トン
オーストラリア	14,530 トン
南アフリカ共和国	5,285 トン
ロシア	2,489 トン
アメリカ合衆国	427 トン
インドネシア	320 トン

（貿易統計，財務省，2009，より）

表３　ジルコニア出荷量（製品別）（2009年）

合計	8,904 トン
耐火物	2,660 トン
電子材料	760 トン
ガラス	103 トン
センサー	436 トン
ファインセラミックス	1,003 トン
触媒，その他	3,943 トン

（工業レアメタル 126，アルム出版，2010，より）

２.２　ジルコニアの物性

２.２.１　ジルコニアの結晶相による体積変化

ジルコニアは単斜晶，正方晶，立方晶の３つの結晶系があり，温度によって転移する．室温では単斜晶系であり，温度を上げていくと正方晶，立方晶へと結晶構造が変化していく．この相転移は体積変化を伴い，立方晶から正方晶への相転移では約7.9%の体積収縮を，正方晶から単斜晶への転移では約4%の体積膨張を，それぞれ伴う[1]．

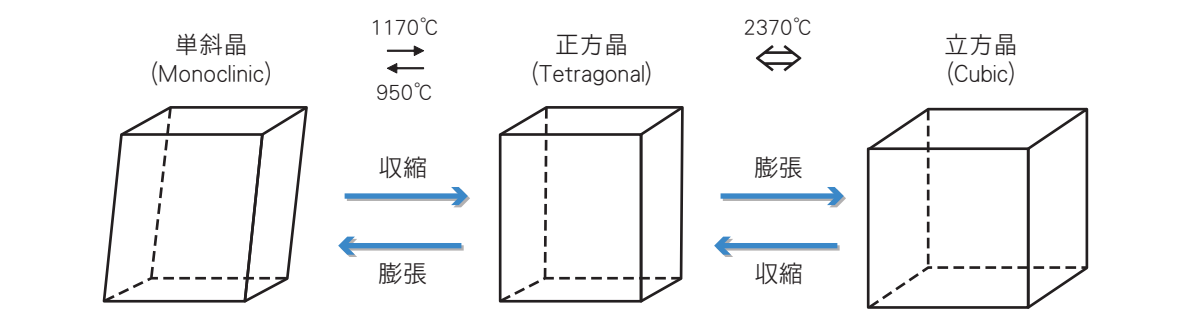



図2　純粋ジルコニアの結晶相[2]

純粋なジルコニアは室温で単斜晶系が最も安定であるが，ジルコニアにY_2O_3（酸化イットリウム），CaO（酸化カルシウム），MgO（酸化マグネシウム）などの酸化物を添加して固溶させると，立方晶が室温でも安定して存在するようになる．室温において立方晶で安定化されたジルコニアを安定化ジルコニアという．これはキュービックジルコニア(cubic zirconia, CZ)とも呼ばれ，高い屈折率で，見た目にダイヤモンドに近いことから模造ダイヤとして用いられている（図３）．

図３　安定化ジルコニア（キュービックジルコニア）

ジルコニアに添加する酸化物量を安定化ジルコニアよりも少なくすると，すべて立方晶にならず単斜晶あるいは正方晶が分散した状態となる．この状態のものを部分安定化ジルコニアという．特に，Y_2O_3を約3mol%添加したものは室温で正方晶が100%近くなり，Y-TZP（Tetragonal Zirconia Polycrystal）と呼ばれ，歯科修復材料として多く使用されている．

この部分安定化ジルコニアはマイクロクラックの発生により，亀裂周りの結晶相に応力がかかり，正方晶から単斜晶への相転移が起こり得る．その際に２.２.１項で示したような体積膨張が

起こるので，亀裂周りからクラックの伝搬を抑制する力が発生する（応力誘起相変態強化機構）．この原理により部分安定化ジルコニアは高強度，高靭性を示すと言われており，相転移による強靭化を達成しているのはジルコニアだけである．

図４に応力誘起相変態強化機構の図式を示す．

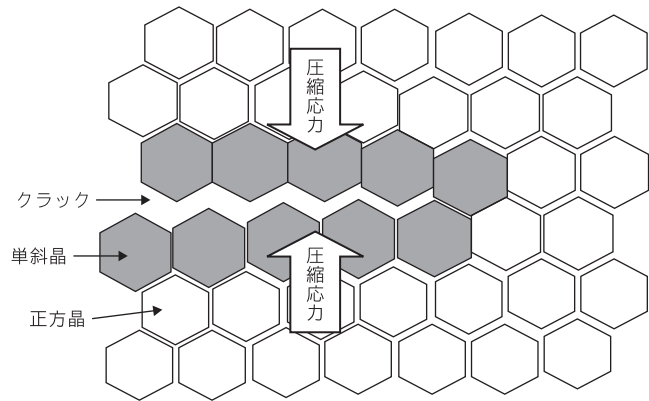



図4　応力誘起相変態強化機構

(伴清治：オールセラミックレストレーションを実現するためのジルコニアの材料特性．歯科学報，107(6)：670-684，2007．より)

２.２.２　ジルコニアの性質

２.２.２.１　曲げ強さ・破壊靭性

ジルコニアは歯科修復材料の中で最も高い曲げ強さを示す．曲げ強さは通常，亀裂のない状態で評価されるが，亀裂がある場合は，それを起点として破壊が急速に進行する．破壊する際に材料が示す抵抗が破壊靭性である．つまり，破壊靭性値が高いほど壊れにくいことになる．ジルコニアは曲げ強さは高いものの，破壊靭性は金属と比べると低いため，表面は適切に研磨されることが望ましい．さらに，歯科修復材料として使用するには応力が集中しにくい形状を設計し精度よく加工する必要がある．

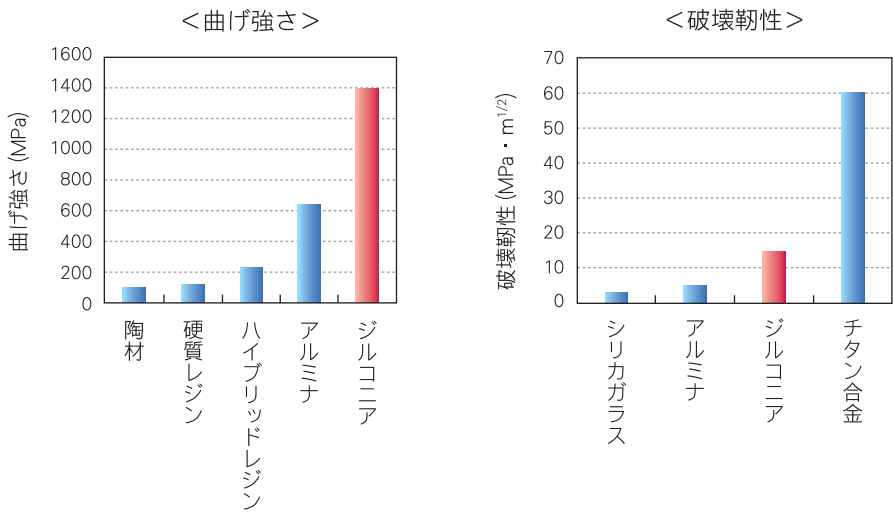



図5　ジルコニアの曲げ強さ・破壊靭性 3)～6)

２.２.２.２　硬さ・密度

図６に示す通り焼結したジルコニアの硬さは非常に大きな値を示し，切削加工による刃物の消耗頻度が高くなったり，加工時間が長くなったりする要因となっている．そのため，歯科用ジルコニアの加工は，加工性の良い半焼結体を使用する．密度は，金属系の材料よりも低いため，歯科用貴金属合金よりも軽く，健康保険適用の12%金銀パラジウム合金の半分程度である．

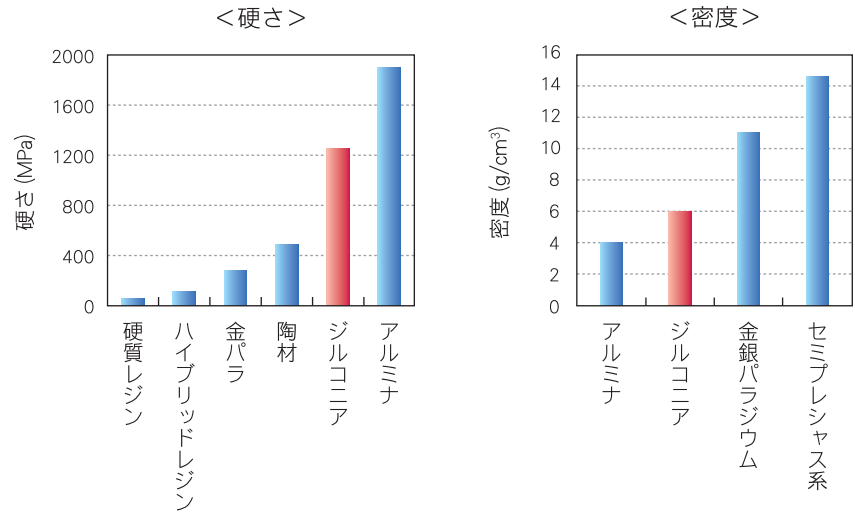



図6　ジルコニアの硬さ・密度 3) 6)

２.２.２.３　光透過性

図７に多結晶における光透過と光散乱の模式図を示す．ジルコニアに入射した光は結晶粒内を通過することによる光の透過性の減少とともに，結晶粒界などの不連続界面において生じる反射とジルコニアの屈折率が大きいことにより光の透過性が減少する．そのため，光透過性は結晶粒内の光透過とともに結晶粒界に依存し，試料の厚さが薄くなれば透過率が高くなり，反対に厚ければ透過率が低くなる．

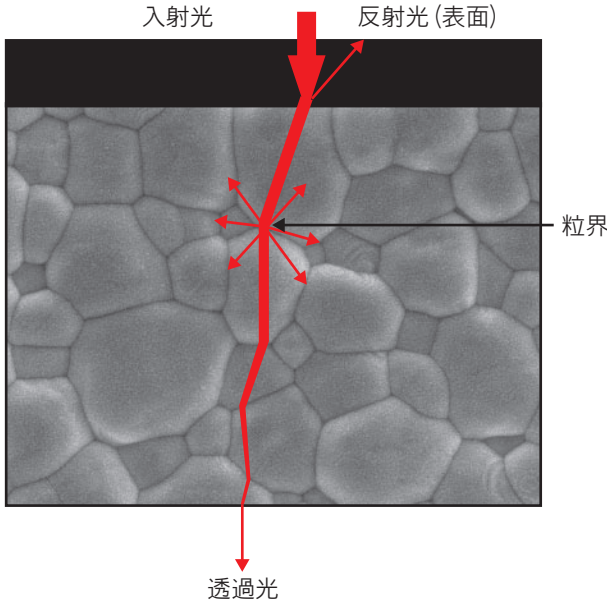



図7　多結晶における光透過および光散乱の模式図

ジルコニアはある程度の光透過性を示す（図８）ことから，金属に比べ審美性が高い大きな要因となっている．また，従来のものよりも光透過性が高い高透光性タイプのものも上市されており，さらに審美性が向上している．

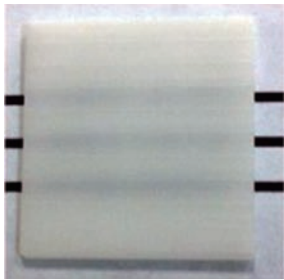



図8　ジルコニア1 mm厚の光透過性

2.2.2.4　熱膨張係数・伝導率

熱膨張係数は表４に示すように「銀＞金＞ジルコニア＞チタン＞アルミナ」となっており，それぞれの材料の熱膨張係数に合わせて焼付用陶材が上市されている．

また，熱伝導率は金属に比べて低いことがわかる．そのため，ジルコニアフレーム調整時に局所的な過熱がかかると，周辺との温度差を生じてマイクロクラックを引き起こす可能性がある．ただし，金属に比べると熱伝導率が低くエナメル質に近いため，口腔内において熱の伝わり方が，自然であるとも考えられる．

表４　各材料の熱膨張係数と熱伝導率

物質	熱膨張係数 (10^{-6}/K)	熱伝導率 (W/mK)
金	14.2	317
銀	18.9	429
チタン	8.4	21.9
アルミナ	6.8	32
ジルコニア	**10～10.5**	**2.5**

（伴清治：ジルコニア系材料の種類と特性．宮﨑隆，三浦宏之，木村健二（編）：設計操作臨床ジルコニアレストレーション．医歯薬出版，2010，22-37．より）

2.2.2.5　低温劣化・加水分解反応

Watanabeらは1600℃で焼結させたY_2O_3 4 mol％含むジルコニアを空気中で室温から800℃の範囲で各温度の処理を100時間おこない，その後３点曲げ試験を実施した．その結果，200℃および300℃という比較的低い温度にて曲げ強さが顕著に低下していると報告している[7]．

また，熱処理時間による単斜晶量を測定した結果を図９に示す．この結果より，200℃～300℃で単斜晶量がかなり多くなっていることがわかり，それが曲げ強さ低下の要因になっていると考えられる．この劣化は，熱エージングにより正方晶から単斜晶へ相転移が起こり，応力誘起相変態強化機構を示す正方晶が少なくなったことによる．さらに，焼結温度が高いほうが単斜晶への相転移が多く，低温劣化により強度低下が大きいと考えられる．

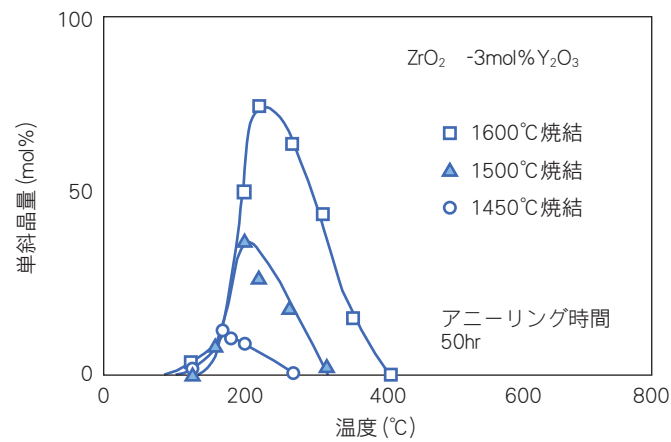



図9　アニーリングの単斜晶量への影響

(Sato T., Ohtaki S., Shimada M.：Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air, *J. Mater. Sci.*, 20(4), 1466-1470, 1985. より)

また，水などの孤立電子対を有する物質とZr-O-Zr結合が反応し[8]，Zr-O-Zr結合が切断され，微小亀裂が生成されることにより，マトリックスによる拘束力が減少，すなわち相転移の際のひずみエネルギーが減少するため相転移が促進されると言われている[9]．ChevalierらはY-TZPを反応速度論から計算すると，37℃の水中で25年間の放置により20%の単斜晶を生じると推測している[10]．また，Tompsonらは37℃リンゲル液中で19ヶ月保管することで12～13％の単斜晶を生じ，曲げ強さは約3.6％低下すると報告している[11]．このようにジルコニアは低温劣化するが強度低下は小さく，もともと高強度であることからその影響は小さいと考えられる．

さらに，一般的な歯科用ジルコニアでは低温劣化を防ぐためにアルミナを分散させており，相転移による強度低下を防いでいる．

2.2.2.6　ジルコニアへの接着

弊社製品の歯科金属用接着材料，歯科セラミックス用接着材料「マルチプライマー リキッド」は揮発性溶媒（エタノール）が主成分で，接着性成分として少量のチオール系化合物とシランカップリング剤を含んでいる．ジルコニアに対してシランカップリング剤が接着に効果を発揮する設計である．

接着対象に塗布後，マスキングした表面上にオペークレジンを塗布，光重合を行い，この硬化面上にレジンセメントで引張用のステンレス成型棒を固定して試験体を作製した．試験体は37℃の水中で１日間保存後，0.5 mm/minの速度でステンレス成型棒を接着面に対して垂直に引っ張る試験を行い，破断時の応力を引張接着強さとした．

図10に示す通り，ジルコニアに対して「マルチプライマー リキッド」が有効であることも確認している．

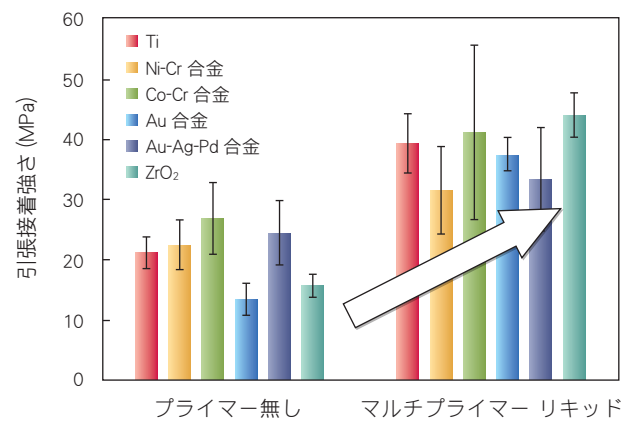



図10　レジン-各接着対象間の引張接着強さ

2.2.3　歯科用ジルコニアの規定

基本物性についてはJIS　T　6526 (歯科用セラミック材料) [12] およびISO 6872（Dentistry - Ceramic materials) [13] によって規定されている．これらの規格は臨床適用によって要求される曲げ強さおよび溶解性が異なっている．そのクラス分類を表５に示す．

表５　セラミックスの用途によるクラス分類及び特性 (JIS T 6526:2012)

クラス	臨床適用	曲げ強さ (MPa)	溶解量 (μg/cm²)
1	a) 下部構造セラミックスの被覆用セラミックス b) 前歯用クラウン，ベニア，インレー又はアンレー用セラミックス	50以上	100以下
2	a) 接着用セメントで装着されるクラウン用セラミックス	100以上	100以下
	b) 接着用セメントで装着されるクラウン用下部構造セラミックス	100以上	2000以下
3	合着用セメントで装着されるクラウン用セラミックス	300以上	100以下
4	a) 合着用セメントで装着されるクラウン用下部構造セラミックス b) 大臼歯修復を含まない３歯連結用の下部構造セラミックス	300以上	2000以下
5	大臼歯修復を含む３歯連結用下部構造セラミックス	500以上	2000以下
6	**４歯以上連結用の下部構造セラミックス**	**800以上**	**100以下**

(JIS T 6526：2012 歯科用セラミック材料より.)

ジルコニアは４歯以上連結用の下部構造セラミックスとしても使用するので，最も強度を必要とするクラス６の基準を満たすことが求められている．この条件を満たし，強度的に満足できる素材は，現状ではジルコニアしか存在しない．

クラス６では，曲げ強さが800 MPa以上，溶解量が100 μg/cm²以下，熱膨張係数がメーカー指定値より±0.5×10^{-6} K^{-1}以内が規格値となっている．

2.3　**歯科ジルコニア材料の使用方法**

ジルコニアは完全にシンタリング（焼結）すると非常に硬く，加工効率が悪くなる．そのため，歯科用ジルコニア製品は半焼結のブロックやディスク（円盤）状で，これを切削，本焼結して使用されている．

図11　ジルコニア歯科修復材料

<CAD/CAMの作業工程>

ｉ）スキャニング

作業模型や直接口腔内を非接触（レーザーやCCD）でスキャニングする方法がとられている（図12）．

図12　スキャニング作業

ii）補綴物設計（CAD）

適合や咬合などの構造力学的シミュレーションを行う（図13）．フレーム厚みやマージン部やブリッジ連結部など補綴物の耐久性に影響する部分はメーカー指示に従って設計しなければならない．また，シンタリング時に約20%の収縮を起こすので，収縮分を考慮し設計する必要がある．

図13　CAD作業

iii）マシニング加工（CAM）

設計した補綴物を高精度切削加工する（図14）．工具の切削速度などを調整し，“ワレ”，“カケ”のないように削らなければならない．

図14　マシニング加工

iv）本焼結（シンタリング）

ブロックやディスクから削りだしたものを専用のシンタリングファーネスで焼結（1350～1600℃）することによって，ジルコニア本来の強度が得られる．シンタリングファーネスには，専用トレーが付属されており，その中に入れてシンタリングを行う．一度にまとめて複数症例をシンタリングする場合は，トレーを２～３段に積み重ねておこなうこともある．

ジルコニアは熱伝導率が低いため，昇温速度を緩やかにして係留時間を長めに設定する必要があり，各社ジルコニアディスクや臨床例によって焼結スケジュールを調整しなければならない．終了までトータルで７～15時間ほどかかるとされている．

図15　シンタリングファーネス

図16　焼結時の収縮

v）完成

ジルコニアクラウンは，グレーズ材やステインを塗布・焼成し仕上げを行う．コーピングは，ジルコニア用陶材を築盛・焼成を行い完成させる．

ジルコニアは金属と異なり，透光性があることから，フレームの透光性を活かした色調再現も可能であるため，オペークを必要としないものもある．しかし，白色のジルコニアはフレームの白色が強すぎるため，ライナー陶材で色調を調整したり，カラーリングリキッドで着色したりして審美性を高める必要がある．また，ジルコニアはダイヤモンドに近い屈折率を持つため，フルジルコニアクラウン（フルカウントゥア）の場合，ジルコニアを研磨すると輝きが増し，自然歯とは異なる印象を与えてしまう．そのため，グレーズやステインを表層に使用して自然歯に近づけることが必要である．

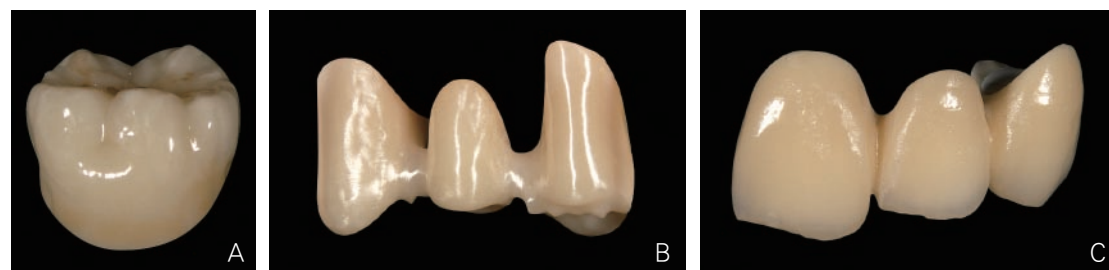
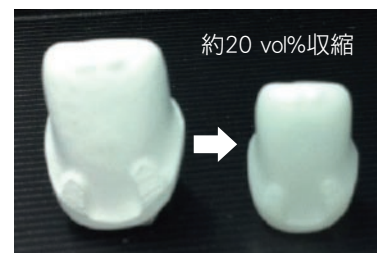



図17　A：ジルコニアクラウン完成　B：コーピング　C：オールセラミックス完成

3．新製品KZR−CAD　ジルコニアについて

近年，CAD/CAMが歯科分野に転用されていることを受け，弊社でも，デジタル化に対応した新材料としてジルコニアディスク「KZR−CAD　ジルコニア」の開発をおこなった．ユーザーの視点による設計開発をおこなったことで，切削性が良好であり，高品質で生体的にも安全なものを実現した．また，すべて純国産の最先端材料で作製した．

以下，「KZR−CAD　ジルコニア」の特徴について紹介する．

3.1　ラインアップ

3.1.1　サイズ

ディスク径は一般的に，大部分のオープンシステムで使用可能な98～99 mmであり，これらのサイズが大半である．これはマシニング装置にセットできる幅が決まっているためで，各社ディスク径も同じになっている．弊社もオープンシステムで使用可能な，98.5 mmに設定した．

ディスク厚みについては，2013年６月に「普段使用するジルコニアディスク厚み」についてアンケート調査を行った（図18）．その結果，ディスク厚みが14～16 mmと18～20 mmの２種類を使っているという回答があり，症例によって使いわけているとのことであった．このアンケート調査結果をもとに「KZR−CAD　ジルコニア」のディスク厚みのバリエーションを14 mm，20 mm，25 mmに設定した．

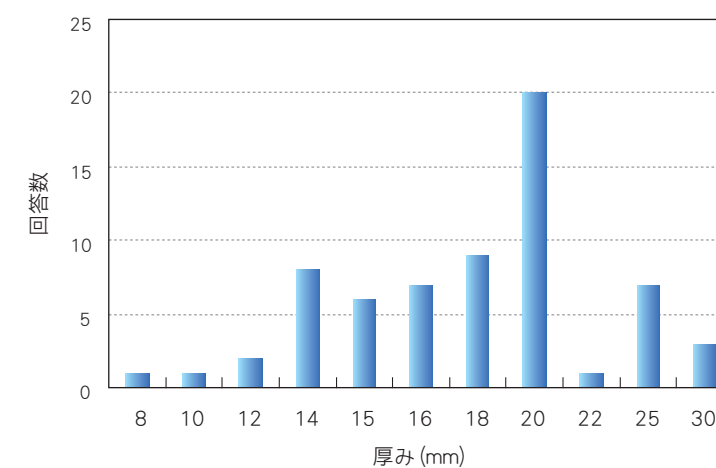



図18　普段使用するディスク厚み (複数回答) (回答62件)

3.1.2　カラー

カラーについてもアンケート調査を行った（図19）．その結果，高透光性や有色タイプのものをよく使用していることがわかった．

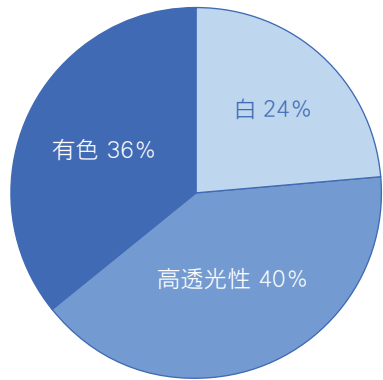



図19　使用頻度の高いカラー（回答62件）

カラーについては従来白色のものが主流であったが，最近はフレームとしてだけではなく，フルジルコニアクラウン（フルカウントゥア）としての使用も増えてきているため，高透光性タイプのニーズも増えてきている．また，白色のフレームは透光性が低く，白味が強いため，ジルコニア用の陶材を盛りつけてオールセラミックス修復材を使用した際にマージン部分でホワイトラインが発生し，審美性が落ちてしまう．これを修正するため，白色のジルコニアをカラーリングリキッドで着色して色調を整える必要が出てくる．しかし，この着色は焼結前のジルコニアに染み込ませて行うために，見た目では色の確認ができない．また，着色によるものは，色むらがあると研削により色が変化することもある．そのため，有色タイプのジルコニアも少しずつ上市されている．今後は原料由来のカラーディスクが主流になるのではないかと考えられる．単色ではなくマルチレイヤーになっているグラデーションタイプのものも発売されており，フルジルコニアクラウンとして使用した場合，表面のグレーズやステイニングのみで高い審美性を実現できるように設計されている．

これらの流れを受け，弊社では白色（トランス）を先行して上市し，その後順次，高透光性タイプ（ハイトランス），カラータイプを上市する予定である．

3.2　原料

原料組成は下記の通りである．Y_2O_3はジルコニアの結晶相を安定させる働きがあり，ジルコニアが高強度，高靱性を示す要因となっている．

表６　「KZR－CAD　ジルコニア（T）」の原料組成（wt%）

ZrO_2 （HfO_2） ＋Y_2O_3	＞99.00
Y_2O_3	4.95≦～≦5.35
Al_2O_3	0.20≦～≦0.30
SiO_2	≦0.020
Fe_2O_3	≦0.010
Na_2O	≦0.040

「KZR－CAD　ジルコニア」は世界中のジルコニアディスクで実績のある東ソー社製のジルコニア原料を使用し，CIP（冷間等方圧加圧法）にて方向性なく圧縮形成し，弊社独自の仮焼結技術を確立したものである．仮焼結条件を検討した結果，切削時の欠け，脱落が少なく，マシニング加工性が良いという評価が得られた（試験結果は「3.3.1　良好な切削性」参照．）

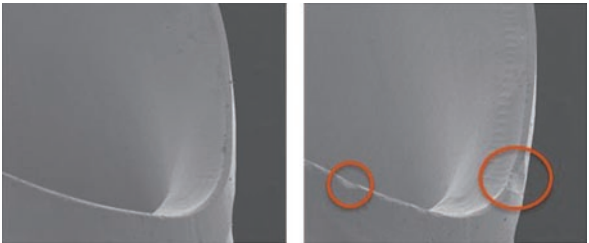
3.3　製品特徴

「KZR－CAD　ジルコニア」の特徴は下記３点である．

1. 良好な切削性
2. 短い焼結時間
3. 安全性（溶出試験・細胞毒性試験・その他試験）

3.3.1　良好な切削性

「KZR－CAD　ジルコニア」はCIP圧力の検討や仮焼による適度な焼きしめにより，マシニング切削加工の際の“ワレ”や“カケ”，脱落を防ぎ，加工精度が高くなるように設計している．

図20には切削加工後のマージン精度を示した写真を示す．良好な仮焼条件のものはマージン部分の“ワレ”や“カケ”が起きにくく，高い精度になっている．一方，過度な焼きしめで硬くなったものは，切削時にうろこ状のチッピングが起きたり，切削痕が残ったりしているのが確認できる．

左図：良好な仮焼条件のもの

右図：焼きしめ過ぎの条件のもの

図20　切削加工後のマージン部拡大写真

また，図21に示すように，仮焼時間が短いものは脆く，切削中にサポートピンが折れて脱落してしまう可能性がある．仮焼時間を延長することで焼きしめが進み，体積が収縮する．適度な仮焼時間を超えると硬くなりすぎて図20のような“ワレ”や“カケ”が起きやすくなり，作製物の歩留まり低下につながる．

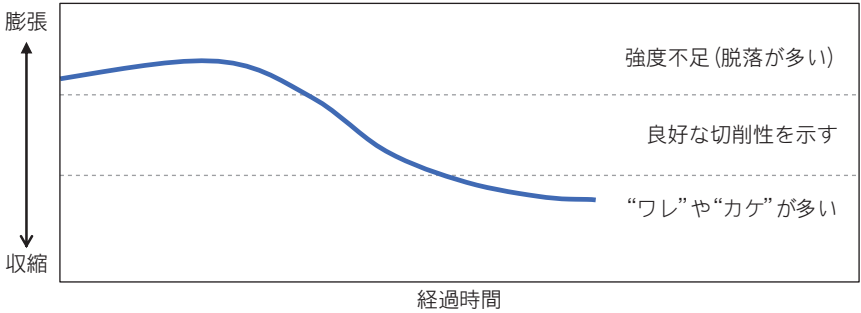



図21　仮焼時間による体積変化

３.３.２　短い焼結時間

「KZR－CAD　ジルコニア」は前昇温（1000℃まで）500℃/時，昇温（1000℃から1450℃）300℃/時，焼結温度1450℃，保持時間２時間，放冷込みでトータル７～８時間で本焼結が完了する．焼結時間が長いと１日に仕込むことができる作製物が限られてしまうので，「KZR－CAD　ジルコニア」は１日最大３回仕込むことができる設計にして，大量に作製することを可能としている．ただし，この焼結スケジュールは基本条件であり，ロングスパンのケースやボリュームが大きいものに関しては昇温・降温スピードを緩やかにしたり，焼結の保持時間を延長したりする必要がある．

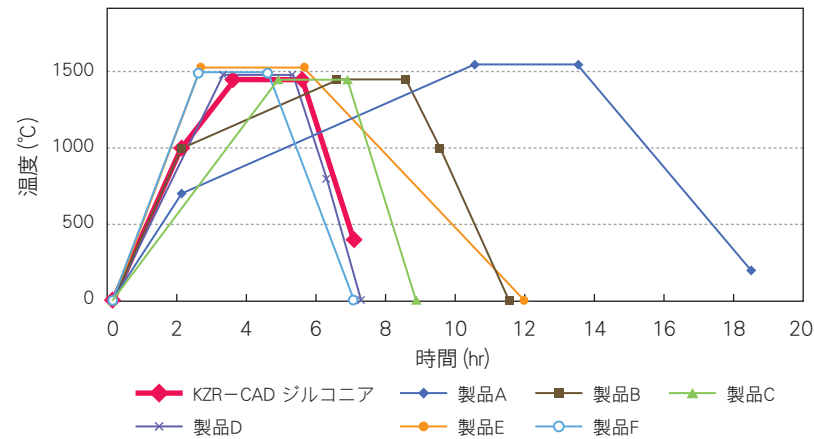



図22　歯科用ジルコニアの焼結スケジュール（各社添付文書，取扱説明書による）

３.３.３　安全性（溶出試験・細胞毒性試験）

３.３.３.１　溶出試験

歯科材料は，その構成成分がイオン化して溶出することで生体に対して毒性を発揮するようになる．そこで，JIS T 0304：2009「金属系生体材料の溶出試験方法」[14]に準じて下記の溶出試験を行い，「KZR－CAD　ジルコニア」の主成分であるイットリウムおよびジルコニウムの溶出量を評価した．尚，各溶出量は検体の表面積当たりの溶出量として算出した．

＜試験溶液調製＞

検体の表面積６ cm^2当たり細胞培養液（MO5培地）30 mLを加え，炭酸ガスインキュベーターを用いて37 ℃で７日間溶出し得られた液を試験溶液とした．

＜イットリウムの定量＞

試験溶液2.5 mLに対して硝酸1 mLを添加し，ヒートブロック上で乾固した．これに硝酸1 mL及び水を加え，約15分間ヒートブロック上で塩類を加温溶解した．放冷後，１ μg/mLのインジウム500 μLを内部標準液として添加し50 mLに定容した．これを試料溶液として，以下の条件でICP質量分析装置（NexION 300D[Perkin Elmer]）によるイットリウムの定量を行った．

プラズマ条件：高周波出力　　；1.6 kW
　　　　　　　補助ガス　　　；1.20 L/min（アルゴン）
　　　　　　　プラズマガス　；18.00 L/min（アルゴン）
　　　　　　　ネブライザガス；1.09 L/min（アルゴン）

測定質量数　：89（イットリウム）
　　　　　　　115（インジウム－内標準元素として）

＜ジルコニウムの定量＞

試験溶液2.5 mLに対して硝酸3 mL及び25％硫酸400 μLを添加し，ホットプレート上で硫酸の白煙が出るまで加熱した．これらに硝酸1 mL及び水を加え，約15分間ホットプレート上で塩類を加温溶解した．放冷後，１ μg/mLのタリウム500 μLを内部標準液として添加し50 mLに定容した．これを試料溶液として，以下の条件でジルコニウムの定量を行った．

プラズマ条件：高周波出力　　；1.6 kW
　　　　　　　補助ガス　　　；1.20 L/min（アルゴン）
　　　　　　　プラズマガス　；18.00 L/min（アルゴン）
　　　　　　　ネブライザガス；1.09 L/min（アルゴン）
測定質量数　：90（ジルコニウム）
　　　　　　　205（タリウム－内標準元素として）

表７　溶出試験結果

検体	イットリウム	ジルコニウム
KZR－CAD ジルコニア	検出せず	検出せず

表７に示すとおり，「KZR－CAD　ジルコニア」からイットリウムおよびジルコニウムが溶出する量は定量下限以下であり，いずれも「検出せず」と判断された．

３.３.３.２　細胞毒性試験

細胞毒性は潜在的に組織，器官，ひいては生物個体への毒性につながる可能性を有している．そのため歯科材料の生物学的安全性を検証する際に，細胞毒性の評価は必須とされている．そこで，ISO10993-5「医療機器の生物学的評価 - 第５部：インビトロ細胞毒性試験」[15]に準じ，V79細胞コロニー形成試験を行った．V79細胞（図23）は，細胞増殖の際に細胞塊（コロニー）を形成する．試験液によってV79細胞を培養し，形成されたコロニー数の多寡によって試験液の細胞毒性を評価した（図24）．

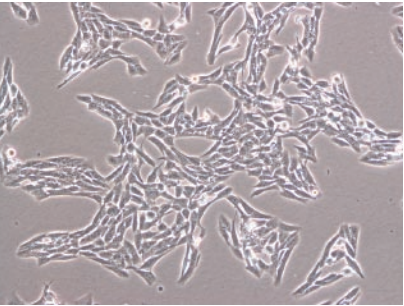



図23　V79細胞

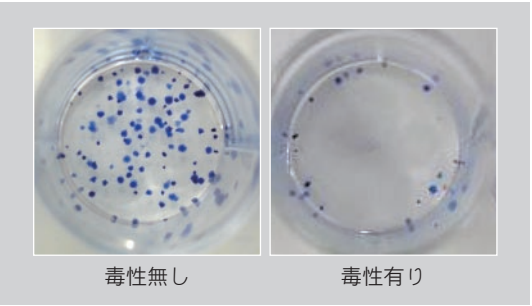



図24　培養結果

<試験液調製>

検体の表面積60 cm²当たり細胞培養液（MO5培地）10 mLを加え，37℃で24時間抽出した．この抽出液を試験原液（100%）とし，MO5培地を用いて２倍ずつ希釈し，100，50，25，12.5，6.25，3.3%の計６濃度の試験液を調製した．

<コロニー形成試験>

V79細胞を組織培養用プラスチックプレートの各ウエルに50個ずつ播種し，37℃の５％炭酸ガスインキュベーター内で約６時間培養した．培養後，細胞がウエルの底面に接着していることを確認してから培地を除き，各濃度の試験液を加え，６日間培養した．培養終了後，各ウエルを10％中性緩衝ホルマリン液で固定し，0.1％メチレンブルー溶液で染色してウエル内の細胞コロニー数を計測した．試験液の代わりにMO5培地を用いた場合のコロニー数をブランクコントロールとし，試験液を用いた際のコロニー数をブランクコントロールに対する相対比，すなわちコロニー形成率として評価した．ここで，コロニー形成率が100％（ブランクコントロール）から低下するほど，その試料の細胞毒性は高いことを意味する．

表８　細胞毒性試験結果

溶出液濃度（%）	平均コロニー数/ウェル	コロニー形成率（%）
3.13	48.5	101.5
6.25	53.5	111.9
12.5	48.8	102.1
25	49.5	103.6
50	50.8	106.3
100	51.0	106.7
ブランクコントロール	47.8	100.0

「KZR－CAD　ジルコニア」の検体試験液のコロニー形成率は，101.5～111.9%であり，いずれの濃度においもブランクコントロールに対して有意な低下は認められなかった(表８)．ISO 10993-5「医療機器の生物学的評価 - 第５部：インビトロ細胞毒性試験」では，試験原液（溶出液濃度100%）のコロニー形成率が70%以上であるとき，その検体は「細胞毒性を示さない」ものと評価される．したがって，本試験において「KZR－CAD　ジルコニア」の細胞毒性は認められなかった．

以上，溶出試験において主要成分であるイットリウムおよびジルコニウムの溶出が認められなかったこと，さらにコロニー形成試験において細胞毒性が認められなかったことから，「KZR－CAD　ジルコニア」は高い生体安全性を有するものと考えられた．

3.3.4　表面粒子状態

「KZR－CAD　ジルコニア」焼結後の粒子径を1 μm以内に制御している．そうすることにより，研削時のチッピングや破折を防ぎ，耐久性を向上させている．

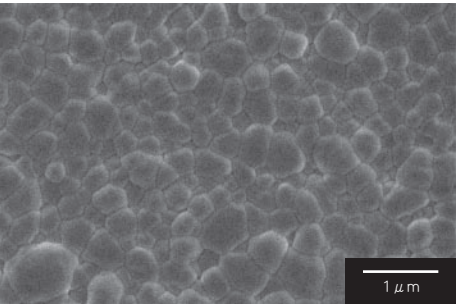



図25　焼結後表面SEM観察（10,000倍）

3.3.5　X線回折

X線回折によりジルコニアの結晶相を分析することができる．表９の条件で「KZR－CAD　ジルコニア」を分析した結果を図26に示す．

表９　X線回折条件

X線	CuKα /40 kV/40 mA	計数時間 スキャンスピード	4 deg/min
ゴニオメータ	Ultima Ⅳ	サンプリング幅	0.01 deg
走査範囲	20~70deg	走査軸	2θ/θ

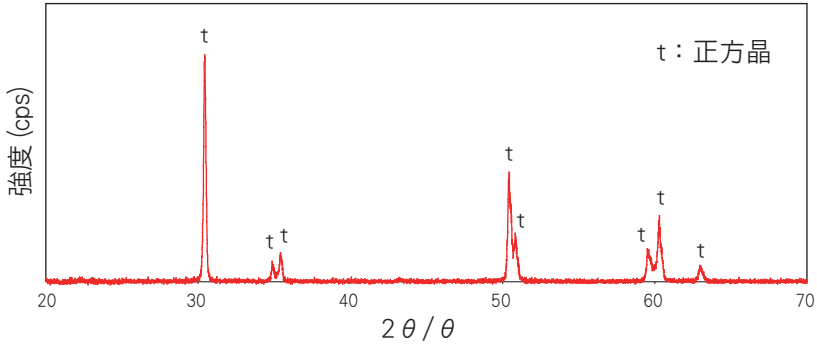



図26　X線回析結果

図26より，焼結後の結晶相は正方晶だけであり，強度劣化の原因となる単斜晶がないことが分かる．

3.4　KZR－CAD　ジルコニア向け焼結炉（KZR-Sinfur）

弊社では，ジルコニアシンタリングファーネス「KZRシンファー」を2014年１月開催の横浜デンタルショーで発表した．

表10　製品の特徴

○昇降式の焼成テーブル	エレベータ式なので，炉内のヒーターを 触る・破損するなどのトラブルの心配なし
○わかりやすいディスプレイ	3.5インチカラーディスプレイを使用， プログラム入力や焼成工程が分かりやすい
○幅 30cmのコンパクトサイズ	技工室/技工所のスペースを節約できる 29kgと軽量なので，設置や移動が簡単
○新開発のヒーター	汚染性が低い二珪化モリブデンを採用， ヒーターは１本単位で交換することができる
○最大20ステップ100コースの プログラムを設定可能	プリセットデータのほか，ユーザー自身でつくる 焼成プログラムを多彩に設定できる
○安心の純国産モデル	すべて国内メーカーによる作製で， アフターフォローも万全

KZR シンファー

図27　KZR-Sinfur

《参考文献》

1）末瀬一彦：“新材料”ジルコニアの可能性．宮﨑隆，三浦宏之，木村健二（編）：設計 操作 臨床 ジルコニアレストレーション．医歯薬出版，2010，12-20．

2）伴清治：ジルコニア系材料の種類と特性．宮﨑隆，三浦宏之，木村健二（編）：設計 操作 臨床 ジルコニアレストレーション．医歯薬出版，2010，22-37．

3）日本セラミックス協会編：セラミック工学ハンドブック（第２版）[応用]．技報堂出版，2002，1504．

4）萩原芳彦，鈴木秀人：よくわかる破壊力学．オーム社，2000，108．

5）中村春夫，小林英男，中沢一：ストレッチゾーン幅のJ積分による評価とその弾塑性破壊じん性試験への適用．日本機械学会論文集（A編），45：336-344，1979．

6）藤崎浩之，河村清隆，今井紘平：歯科材料に適した透光感ジルコニア焼結体用粉末「Zpex」．東ソー研究・技術報告，56：57-61，2012

7）Watanabe M.，Iio S.，Fukuura I.：Aging behavior of Y-TZP. Advanced in Ceramics. Vol.12, Science and Technology of Zirconia II．Edited by Claussen N.，Rühle R.，Heuer A.H.，American Ceramic Society, 391-398, 1984.

8）Sato T.，Ohtaki S.，Shimada M.：Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water. *J. Am. Ceram. Soc*., 68(6), 356-359, 1985.

9）佐藤次雄，遠藤忠，島田昌彦：ジルコニアの低温熱処理による強度劣化．宗宮重行，吉村昌弘（編）：ジルコニアセラミックス10．内田老鶴圃，1989，157-174．

10）Chevalier. J., Drouin. J. M., Cales. B.：Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads. *Bioceramics*, 10：135-138, 1997.

11）Tompson I.，Rawlings R.D.：Meohanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment．*Biomaterials*，11：505-508，1990．

12）JIS T 6526：2012　歯科用セラミック材料．

13）ISO 6872：2008　Dentistry-Ceramic materials.

14）JIS T 0304：2009　金属系生体材料の溶出試験方法．

15）ISO 10993-5：2009　医療機器の生物学的評価－第５部：インビトロ細胞毒性試験

プロジェクトを担う専門家をご紹介します

博士(学術)

佐藤 雄司

専門分野
「R&D マネジメント学」
「歯科理工学」

歯科におけるさまざまなニーズの変化やスキャニング，マシニング技術の発展により，CAD/CAM技術が歯科業界に普及して大きなイノベーションを起こしています．いままで手作業でおこなっていたものが機械化され，多くの作業が省かれ，均一で高品質の歯科修復物を大量に作製できるようになりました．そのため，歯科 CAD/CAM 市場も高成長を見せ，歯科以外の業界からもたくさんの企業がこの機会に新しく参入をしております．

弊社はこれまで歯科用貴金属合金や歯冠用硬質レジン「ルナウィング」，「ツイニー」歯科用セラミックス材料「ゼオセライト」，「ゼオクイック」を開発して商品化してきました．これらの製品で培ったノウハウと得られた信頼を新しいCAD/CAM 用材料に活かして，高品質でユーザー目線の製品を提供いたします．

博士(理学)

糸魚川 博之

専門分野
「材料化学」
「電気化学」

ジルコニア系セラミックスは，高温での酸化物イオン伝導性の特徴を活かした自動車用酸素センサー，生体親和性を持ち合わせた優れた医療用分野での利用及び過酷な条件下での耐久性，耐食性に非常に優れた特徴を活かした構造用材料で利用されているファイン・セラミックであります．

弊社が開発する製品に使用されているジルコニア原料は日本国内で精製されており，優れた機械的特性を有する事が期待できます．この高い性能を秘めたジルコニアセラミックスの特性をより引き出すための高精度な加工プロセスの構築と物性評価に関する開発および品質保持に積極的に取り組み，お客様に信頼を得られる製品の供給に携わっていきます．